

Wolfgang Pluschkell, Dortmund

Anwendungsbeispiele für den Einsatz elektrochemischer Sauerstoffmeßsonden im Stahlwerk

Gemeinschaftsbericht des Arbeitskreises „EMK-Messungen“

Bericht Nr. 297 des Ausschusses für metallurgische Grundlagen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute*)

Erörterung von Anwendungsbeispielen bei Einsatz von Kurzzeittauchsonden zur elektrochemischen Messung der Sauerstoffgehalte in Stahlschmelzen. Ergebnisse von EMK-Messungen in Konvertern, Pfannen und Kokillen für unberuhigte, halbberuhigte und beruhigte Stahlschmelzen mit unterschiedlichen Legierungsgehalten. Angaben über elektrochemische Sauerstoffmessungen in der Gasphase zur Prozeßüberwachung und -steuerung.

Examples for the application of electrochemical probes in steelworks for measuring the oxygen activity

Discussion of examples for the application of short-time immersion probes for electrochemical measurements of the oxygen content in liquid steel. Results of EMF-measurements on converter heats, in ladles and moulds containing rimmed, semi-killed and killed steel of variable alloy content. Electrochemical measurement of the oxygen potential in gas phases for process control.

Exemples pour l'application de piles électrochimiques dans aciéries pour mesurer l'activité de l'oxygène

Discussion des exemples pour l'application de sondes à immersion pour la mesure électrochimique des teneurs en oxygène dans l'acier liquide. Résultats des mesures dans des convertisseurs, poches et lingotières remplies d'acier liquide effervescent, semi-calmé et calmé. Détermination électrochimique du potentiel de l'oxygène dans les gaz pour le contrôle et la commande du processus.

In einem vorangegangenen Bericht¹⁾ wurden die Grundlagen der elektrochemischen Sauerstoffmeßtech-

nik, die Bauformen der EMK-Sonden und die Meßwert-
erfassung sowie die Genauigkeit, die Reproduzierbar-
keit und die Fehlerquellen der Messungen beschrieben.
In der vorliegenden Arbeit werden Beispiele für den

*) Vorgetragen auf dem Eisenhüttentag 1978, Fachsitzung Gruppe 1: Metallurgie, am 9. November 1978 in Düsseldorf.

vorteilhaften Einsatz dieser Sonden im Stahlwerksbetrieb sowohl für Messungen in Stahlschmelzen als auch in der Gasphase gegeben.

Elektrochemische Sauerstoffmessungen in LD-Konverterschmelzen

Mit dem Beginn der Fertigung von Sauerstoffmeßsonden in industriellem Maßstab wurden in den Stahlwerken umfangreiche Versuchsreihen aufgenommen, um mit diesem neuen Verfahren Sauerstoffaktivitäten in gefrischten Konverterschmelzen unmittelbar zu bestimmen und aus den Ergebnissen Betriebsvorschriften für das Nachblasen oder die Abstichdesoxidation zu entwickeln^{2) bis 6) 44) bis 48)}. Aus den umfangreichen Daten sind in *Bild 1* einige Ergebnisse von Messungen in 200-t-LD-Konverterschmelzen bei Blaseende dargestellt.

Die aus den beiden Teilbildern links und rechts zu ziehenden Schlußfolgerungen sind voneinander verschieden: Aus dem linken Teilbild von 1976 ist zwar eine deutliche [O]-[C]-Abhängigkeit zu erkennen, die Streuung der Meßergebnisse ist jedoch sehr groß und wurde in ihrer Ursache unkontrollierbaren Oxidationsbedingungen im Verlauf des Frischens zugeschrieben. Der Schluß lautete folglich: Die EMK-Messung liefert nur einen groben, betriebstechnisch kaum nutzbaren Schätzwert für den Kohlenstoffgehalt; dagegen kann der Oxidationszustand der Schmelze nur durch eine EMK-Messung quantitativ bestimmt werden. Die neuen Ergebnisse im rechten Teilbild führen dagegen zu einem anderen Schluß: Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität sind sehr eng miteinander gekoppelt. Aus der EMK-Messung kann der Kohlenstoffge-

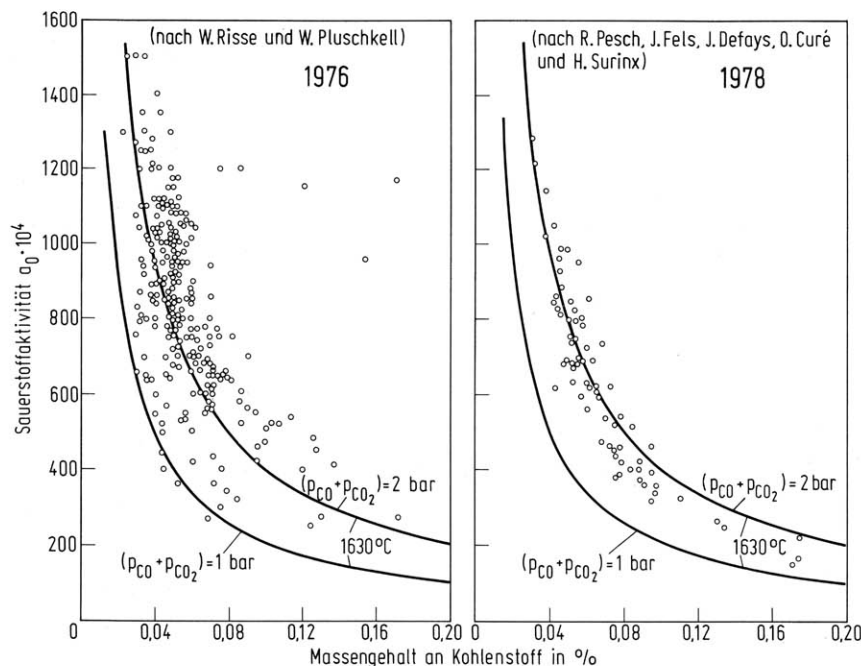


Bild 1. Elektrochemische Sauerstoffmessungen in LD-Konverterschmelzen [nach W. Risse und W. Pluschkell³⁾ sowie R. Pesch u. a.⁶⁾]
Figure 1. Electrochemical oxygen activity measurements in LD converter melts

Aufgetragen ist jeweils die gemessene Sauerstoffaktivität gegen den Kohlenstoffgehalt der Schmelze. In beide Teilbilder sind außerdem zur Orientierung die [O]/[C]-Gleichgewichtslinien für einen Gesamtdruck von CO und CO₂ von 1 und 2 bar und eine mittlere Schmelztemperatur von 1630°C eingezeichnet⁷⁾. Das linke Teilbild³⁾ kennzeichnet den Stand der Messungen bis etwa zum Jahre 1976, das rechte Teilbild⁶⁾ gibt neueste Meßergebnisse aus dem Jahre 1978 wieder.

Der Vergleich der beiden Teilbilder zeigt, daß die Meßwertstreuungen durch Entwicklungen der letzten Zeit in eindrucksvoller Weise wesentlich herabgesetzt werden konnten. Zahlreiche Einzelmaßnahmen haben zu diesem Erfolg beigetragen:

- Übergang von früher üblichen Löffelproben auf Probesonden,
- Beruhigung der Proben mit Zirkonium anstelle von Aluminium und damit eine verbesserte Genauigkeit in der spektrometrischen Kohlenstoffanalyse,
- Tauchen der Sonden mit einem halbautomatisch arbeitenden Meßwagen⁸⁾
- und schließlich auch die Verbesserung der Qualität der Meßsonden⁹⁾.

halt nahezu mit der gleichen Genauigkeit bestimmt werden wie mit der spektrometrischen Analyse einschließlich Probenahme. Deshalb ist die elektrochemische Sauerstoffkonzentrationssonde in diesem Sonderfall als Kohlenstoffkonzentrationssonde uneinbar. Die Meßwerte können nicht nur zur Bemessung der Abstichdesoxidation, sondern auch zur Festlegung der Nachblasbedingungen genutzt werden. Eine kritische Bewertung dieser Meßergebnisse unter Gesichtspunkten der praktischen Stahlwerksmetallurgie findet sich in dem Beitrag von K. Schäfer¹⁰⁾.

Einfluß der Sauerstoffaktivität in unberuhigten Stahlschmelzen auf die Bildung der blasenfreien Randschicht

Die Qualität unberuhigt erstarrter Stahlblöcke wird bestimmt durch die Dicke und den Einschlußgehalt der blasenfreien Randschicht. Da diese Schicht im Frühstadium der Erstarrung gebildet wird, ist die Kenntnis der Einflußgrößen auf den Ankochovorgang in der Kokille von besonderer technischer Bedeutung. Messungen mit EMK-Sonden an unberuhigten 185-t-Schmelzen¹¹⁾ führten zu den Ergebnissen des *Bildes 2*. Aufgetragen ist die gemessene Sauerstoffaktivität gegen den Kohlen-

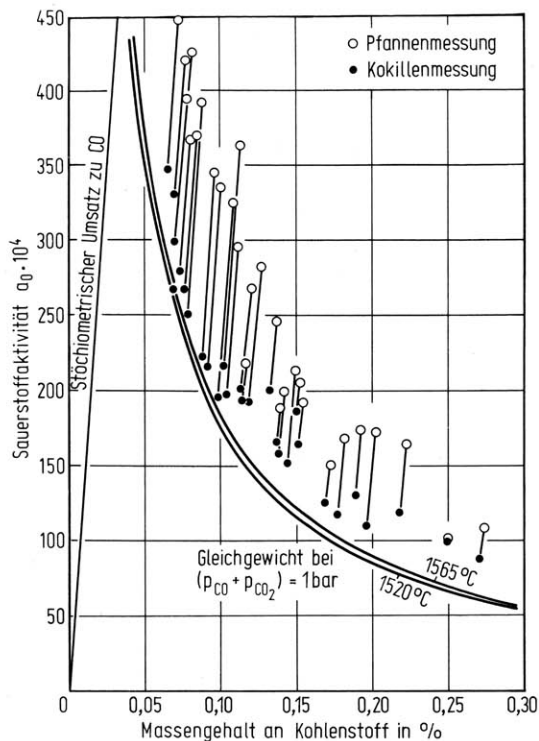


Bild 2. Abbau der Sauerstoffübersättigung in unberuhigten Schmelzen beim Loskochen in der Kokille [nach W. Pluschkell¹¹⁾]

Figure 2. Degradation of the oxygen supersaturation within rimming steel during the early boiling period in the mould

stoffgehalt. Zusammengehörige Pfannen- und Kokillenmessungen sind durch Striche miteinander verbunden. Die Messungen in den 11-t-Kokillen wurden etwa 1 min nach Füllung vorgenommen. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß die Sauerstoffaktivität in der Kokillenschmelze kurz nach dem Vollgießen dem Gleichgewichtszustand bei 1 bar nahekommt. Dieser Befund bedeutet, daß die CO-Übersättigung der Pfannenschmelze bereits im Ankochvorgang weitgehend abgebaut wird.

Weitere Untersuchungen an 1,5-t-Kleinschmelzen¹¹⁾ ergaben in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten^{12) 13)}, daß die Dicke der blasenfreien Randschicht zunimmt mit steigender CO-Übersättigung der Pfannenschmelze und mit abnehmender Steiggeschwindigkeit beim Vergießen. Der äußere Blasenkranz liegt dicht unter der Blockhaut, wenn durch übermäßige Vordesoxidation die Sauerstoffaktivität bereits in der Pfannenschmelze unter das im Bild angegebene Gleichgewicht abgesenkt wurde. Andererseits setzt in der Kokille wildes Kochen und Schäumen unter Stiefelschaftbildung ein, wenn die Sauerstoffaktivität durch zu schwache Vordesoxidation zu hoch ausgefallen ist. Systematische Untersuchungen zu dieser Optimierungsaufgabe unter Berücksichtigung der Einschlufbildung in der Randzone¹⁴⁾ liegen bislang noch nicht vor.

Ausgehend von ähnlichen Überlegungen, haben V. N. Selivanov und V. F. Korotkikh¹³⁾ ein Gießdiagramm für unberuhigte Stahlsorten entworfen (Bild 3). Neben den bereits genannten Einflußgrößen und deren Wirkung auf die Dicke der blasenfreien Randschicht ist in dem Diagramm auch die Gießtemperatur enthalten. Die im Bild angegebenen Abhängigkeiten können durch Plausibilitätsbetrachtungen begründet werden¹¹⁾. Dabei ist davon auszugehen, daß in der Ankochphase zwei Stoffströme zum Wachstum der Gasblasen in der

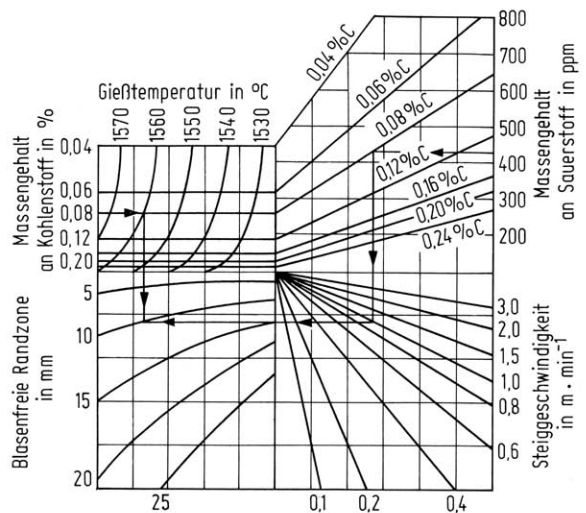


Bild 3. Gießdiagramm für unberuhigte Stahlschmelzen [nach V. N. Selivanov und V. F. Korotkikh¹³⁾]

Figure 3. Pouring diagram for rimming steel

Erstarrungsfront beitragen: Die Gasblasen nehmen an ihrer Basis CO aus der Konzentrationsgrenzschicht auf; die umlaufende und übersättigte Schmelze liefert CO über die Stirnflächen der Blasen. Die Blasenwand wird von der Erstarrungsfront vermutlich zu dem Zeitpunkt überrollt, wenn der CO-Pumpstrom aus der Schmelze mit fortschreitendem Abbau der CO-Übersättigung zum Erliegen kommt. Dann ist das Wachstum der blasenfreien Randschicht beendet, und es beginnt die Bildung des äußeren Blasenkranzes. Es sei ergänzt, daß bei Schmelzen mit Kohlenstoffgehalten von mehr als 0,12% die im Frischreaktor eingestellte Sauerstoffaktivität auch ohne Vordesoxidation in der Regel zu gering ist, um ein ausreichendes Ankochverhalten in der Kokille zu bewirken. Derartige Schmelzen werden unter Nachoxidation vergossen, zum Beispiel durch Anblasen des Gießstrahls mit Sauerstoff. Das Gießdiagramm von V. N. Selivanov und V. F. Korotkikh¹³⁾ kann in der Regel nicht genutzt werden, weil bei üblicher Gießtechnik die genannten Einflußparameter vorweg festgelegt, unbekannt oder nicht mehr beeinflussbar sind. Bei dieser Sachlage scheint eine Prüfung von Aufwand und Ergebnis notwendig, die zu erwarten sind, wenn man bis jetzt nicht übliche pfannenmetallurgische Verfahrensschritte einschließlich der EMK-Messung auch für die Erzeugung unberuhigter Stahlsorten einsetzen wollte.

Kontrolle der Sulfidausbildung und des Auftretens oberflächennaher Fehler bei weichen Automatenstählen

Eine Übergangsstellung zwischen unberuhigten und halbberuhigten Stahlsorten nehmen die „weichen“ Automatenstähle ein. In Bild 4 ist die Lage von drei Sorten mit niedrigem Kohlenstoffgehalt entsprechend ihren Gehalten an Schwefel und Mangan eingetragen. Weiterhin wurde in das Bild eine Grenzlinie aufgenommen, die das Koordinatenfeld in einen Bereich unruhiger und in einen Bereich ruhiger Erstarrung unterteilt¹⁵⁾. Schmelzen ohne Zuschläge an Silicium oder Aluminium erstarren trotz hoher Gehalte an gelöstem Sauerstoff dennoch ruhig, wenn der eingestellte Schwefelgehalt die im Bild angegebene Grenze überschreitet. Die Ursache für die beruhigende Wirkung von Schwefel ist bis heute noch nicht eindeutig geklärt. Es wird

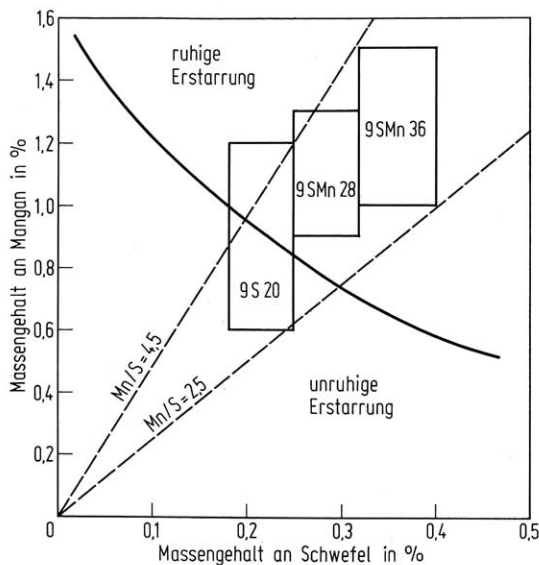


Bild 4. Zusammensetzung und Erstarrungsverhalten von Automatenstählen [nach Ch. A. Müller u. a.¹⁵⁾]

Figure 4. Composition and solidification of free-cutting steel

vermutet, daß Schwefel als grenzflächenaktives Element bei hohen Gehalten das Wachstum von Gasblasen behindert durch Hemmung des Überganges von CO aus der Schmelze in die Gasphase¹⁶⁾.

Um Oberflächenfehler, bedingt durch Poren und Gaskanäle in der Blockrandschicht, weitgehend zu vermeiden, ist es üblich, bei den Automatenstahlsorten 9 SMn 28 und 9 SMn 36 durch Zugabe von Silicium oder besser von Aluminium eine Halbberuhigung der Schmelze herbeizuführen. Diese metallurgische Arbeitsweise beeinflusst entscheidend die Sulfidausbildung im fertigen Produkt¹⁷⁾: Bei zu starker Desoxidation und damit zu weit abgesenkter Sauerstoffaktivität wird Mangansulfid während der Erstarrung eutektisch fein verteilt auf den Primärkorngrenzen ausgefällt (Sulfidtyp II). Diese Morphologie und Verteilung der Sulfide ist für das Zerspanungsverhalten der Automatenstähle ungünstig¹⁸⁾¹⁹⁾. Bei geringer Desoxidation und damit ausreichend hoher Sauerstoffaktivität bildet sich dagegen in der Restschmelze zwischen den Dendriten als neue Phase flüssiges Oxisulfid. Die Oxisulfide weisen einen ziemlich großen Erstarrungsbereich auf, so daß sie zu Einschlüssen mit vergleichsweise großem Durchmesser anwachsen können. Im festen Stahl findet man in den positiven Seigerungsbereichen deshalb grobe, kugelige bis linsenförmige Ausscheidungen aus MnS mit geringen, gelösten Anteilen an FeS und MnO. Diese Ausbildungsform des Sulfids (Sulfidtyp I) hat sich als vorteilhaft für das Zerspanungsverhalten von Automatenstählen erwiesen. Für die metallurgische Verfahrenstechnik ergibt sich aufgrund der genannten Randbedingungen eine Optimierungsaufgabe, die darauf hinausläuft, die Sauerstoffaktivität in Automatenstahlschmelzen so einzustellen, daß sie einerseits hoch genug ist, um bei der Erstarrung die Bildung des Sulfidtyps I zu gewährleisten, jedoch andererseits ausreichend gering ist, um oberflächennahe Gefügefehler im Block möglichst zu vermeiden.

In Bild 5 sind die Ergebnisse systematischer Untersuchungen²⁰⁾ zusammengefaßt, gültig für den Stahl 9 SMn 28. Aufgetragen ist im oberen Teilbild der nach einem internen Maßstab gebildete Sulfidindex sowie im unteren Teilbild das Ausbringen bei der Oberflächen-

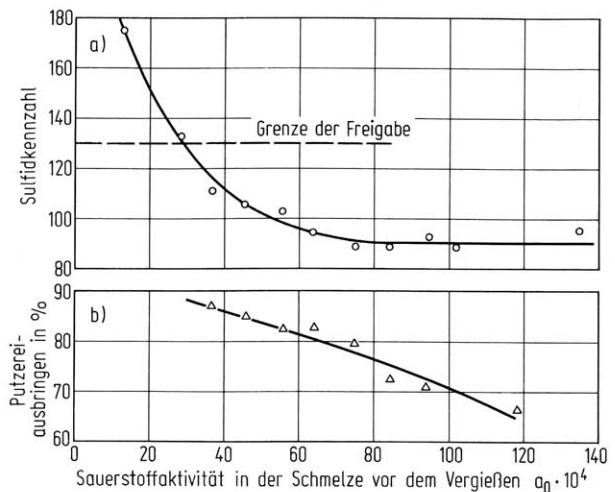


Bild 5. Einfluß der Sauerstoffaktivität vor Gießbeginn auf die Sulfidausbildung und Oberflächengüte des Halbzeuges [nach G. Zielinski u. a.²⁰⁾]

Figure 5. Influence of the oxygen activity, prior to pouring, on the morphology of sulphides and on the surface condition of semi-finished products

nachbehandlung des Knüppelhalbzeuges in Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität in der Pfannenschmelze. Eine Abwertung der Blöcke wird vorgenommen, wenn der Sulfidindex den Wert 130 übersteigt; dies ist der Fall, wenn die Sauerstoffaktivität in der Pfannenschmelze die Grenze von rd. 0,0030 unterschreitet. Andererseits sinkt das Ausbringen bei der Oberflächenbehandlung mit steigender Sauerstoffaktivität ab. Aus beiden Einflußgrößen ergibt sich ein optimaler Bereich der Sauerstoffaktivität von 0,0040 bis 0,0060. Ein derartig eingegrenzter Toleranzbereich kann durch Abstichdesoxidation auch nicht annähernd eingehalten werden.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die EMK-Messung in den Betrieb eingeführt und die pfannenmetallurgische Arbeitsweise entsprechend den Meßergebnissen gesteuert. Diese neue Verfahrenstechnik hat zu einer wesentlichen qualitativen und quantitativen Verbesserung des Erzeugungsergebnisses geführt:

- praktisch 100%ige Sulfidkontrolle, so daß aufwendige Untersuchungen am Halbzeug auf Stichproben beschränkt werden konnten, und
- gleichmäßigeres und im Mittel höheres Ausbringen infolge verbesserter Oberflächenqualität der Halbzeugknüppel.

Einsatz der EMK-Messung bei der Erzeugung von halbberuhigten Stählen

Bei der Erzeugung halbberuhigter Stahlsorten ist es in der betrieblichen Praxis üblich, Desoxidationsmittel – meist Aluminium – beim Vergießen in die Kokille zuzugeben. Die Bemessung des Zusatzes wird in der Regel empirisch nach dem Erstarrungsverhalten des ersten Blockes festgelegt. Systematische Untersuchungen haben ergeben, daß diese „Trial and error“-Methode vorteilhaft durch eine eindeutige Arbeitsvorschrift, basierend auf EMK-Messungen in der Pfanne, ersetzt werden kann²¹⁾²²⁾. Diese in manchen Stahlwerken eingeführte Arbeitsweise war eines der ersten Anwendungsgebiete der neuen EMK-Meßtechnik. In der Arbeit von K. Schäfer wird auf weitere Einzelheiten eingegangen¹⁰⁾; hier soll nur eine Sonderfrage erörtert werden.

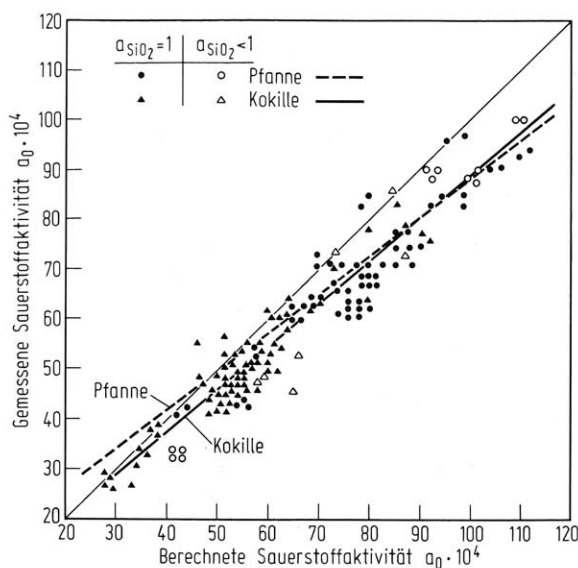


Bild 6. Vergleich gemessener und berechneter Sauerstoffaktivitäten [nach G. Bernsmann²³⁾]

Figure 6. Comparison of measured and computed oxygen activities

In Bild 6 sind die Ergebnisse zahlreicher EMK-Messungen an Mn-Si-halbberuhigten und -beruhigten Schmelzen wiedergegeben, aufgeteilt nach Pfannen- und Kokillenmessung sowie nach der SiO₂-Aktivität der koexistierenden Suspensionsphase²³⁾. Aus dem Mangan- und Siliciumgehalt der Probe, aus der gemessenen Temperatur und aufgrund bekannter Gleichgewichtsdaten wurde die Sauerstoffaktivität berechnet²⁴⁾; diesem Wert wurde der EMK-Meßwert gegenübergestellt. Die aufgefundene enge Korrelation zwischen den beiden Größen deutet darauf hin, daß sich in den Schmelzen nahezu Gleichgewichte in bezug auf Sauerstoff einstellen. Der EMK-Meßwert ist jedoch systematisch kleiner als der Rechenwert. Diese Inkonsistenz ist mehrfach belegt^{9) 21)}. Man nimmt an, daß die thermodynamischen Daten der Mn-Si-Desoxidationsreaktion fehlerhaft sind. Es liegt hier der seltene Fall vor, daß Messungen an Betriebsschmelzen zu einer Überprüfung klassischer thermodynamischer Werte Anlaß geben.

Unmittelbare Bestimmung des Gehaltes an gelöstem Aluminium in beruhigten Stahlschmelzen

In aluminiumberuhigten Stahlschmelzen ist die Sauerstoffaktivität in der Regel kleiner als $10 \cdot 10^{-4}$; der Gehalt an Gesamtsauerstoff liegt dagegen je nach metallurgischer Verfahrensweise in einem Bereich von rd. 30 bis 120 ppm. Aus dem Vergleich der genannten Werte geht hervor, daß der in Suspensionen gebundene Sauerstoffanteil den Anteil gelösten Sauerstoffs völlig überdeckt. Die EMK-Methode liefert jetzt mit dem Meßwert „Sauerstoffaktivität“ neue Informationen über den Zustand der Schmelze und über den möglichen Ablauf pfannenmetallurgischer Reaktionen. Als kennzeichnende Beispiele seien genannt:

- Ermittlung des momentanen Aluminiumgehaltes durch Messen der Gleichgewichts-Sauerstoffaktivität als Grundlage für die Einstellung enger Aluminiumtoleranzen.
- Einfluß der Sauerstoffaktivität auf den Ablauf der Entschwefelung von Stahlschmelzen beim Einbrin-

gen von Calcium-Metall, Calcium-Legierungen oder von Waschschlacken vom Typ CaO–CaF₂.

- Ausmaß der zu erwartenden Sekundärdesoxidation einschließlich einer Gasblasenbildung unter Beteiligung von Sauerstoff bei der Erstarrung.

Ein besonders großes Anwendungsfeld haben die elektrochemischen Sauerstoffmeßsonden in der unmittelbaren Bestimmung des Aluminiumgehaltes von Pfannenschmelzen gefunden^{25) bis 27)}. Dieser Schwerpunkteinsatz ergibt sich folgerichtig aus der Einführung der Spülgasbehandlung als neuem pfannenmetallurgischem Prozessschritt, eingeschaltet zwischen Frischreaktor und Stranggießanlage. Die Gasspülung der Schmelze zur Temperaturhomogenisierung und zur Temperatureinstellung ermöglicht einerseits ein Nachlegieren mit Aluminium, verursacht jedoch andererseits bei hoher Sequenzfolge ein Zeitproblem in der konventionellen Aluminiumanalyse. Hier bietet die EMK-Meßmethode wegen ihrer kurzen Ansprechzeit besondere erzeugungstechnische Vorteile.

Die Messung sehr kleiner Sauerstoffaktivitäten unterhalb $10 \cdot 10^{-4}$ führt zu Grundsatzproblemen, die bereits im ersten Teil dieses Berichtes erörtert wurden. Hier sei besonders darauf hingewiesen, daß der Gebrauch der Sauerstoffsonde als Aluminiumsonde nur dann möglich ist, wenn sich in der Schmelze Gleichgewichte oder zumindest gleichgewichtsähnliche Zustände reproduzierbar einstellen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß hierfür eine ausreichende Gasspülung der Schmelze vor Durchführung der Messungen notwendig ist. Bild 7 zeigt

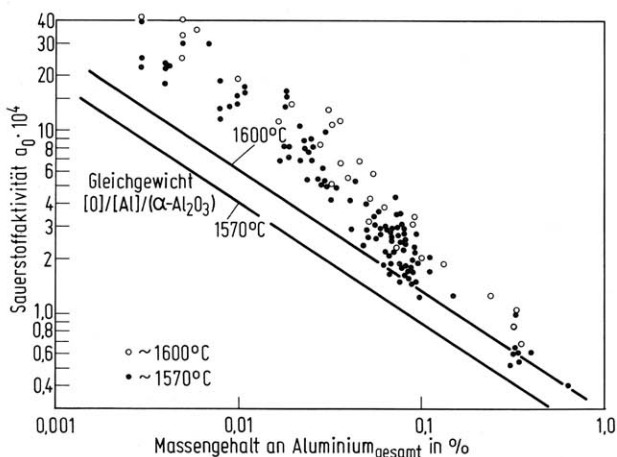


Bild 7. EMK-Messungen in aluminiumberuhigten Schmelzen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt [nach H.-U. Lindenberg²⁸⁾]

Figure 7. EMF measurements on aluminum killed heats of low carbon content

Meßergebnisse an 300-t-Schmelzen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt in sauer zugestellten Pfannen²⁸⁾. Aufgetragen ist in logarithmischem Maßstab die gemessene, auf Elektronenleitung im Festelektrolyten korrigierte Sauerstoffaktivität gegen den chemisch-analytisch bestimmten Gesamtgehalt an Aluminium. Zum Vergleich wurde das $[O]/[Al]/(\alpha-Al_2O_3)$ -Gleichgewicht für 1570 und 1600°C nach N. A. Gokcen und J. Chipman²⁹⁾ eingetragen. Die Meßergebnisse liegen trotz saurer Pfannenauskleidung nahe bei den theoretischen Gleichgewichtswerten; die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Sauerstoffaktivität ist statistisch gesichert. Mit der Einführung der EMK-Messung in den Erzeugungsbetrieb konnte die Fehlerrate in der Einstellung der

vorgeschriebenen Aluminiumanalyse um rd. ein Drittel gesenkt werden.

Die Ergebnisse von *Bild 8* wurden mit einem anderen Sondenfabrikat erzielt³⁰⁾. Die statistische Auswertung

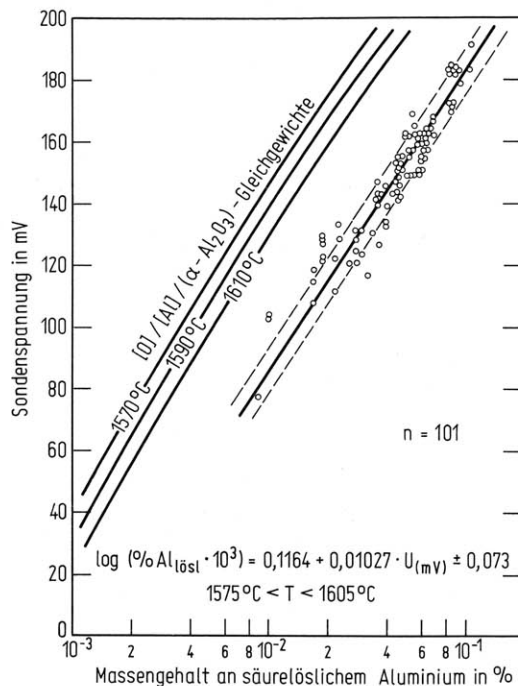


Bild 8. Eichkurve zur Bestimmung von Aluminium in Schmelzen mit niedrigem Kohlenstoffgehalt [nach W. Plusckell³⁰⁾]

Figure 8. Calibration curve for the determination of the aluminium content in liquid steel of low carbon content

führte zu der im Bild angegebenen Eichgleichung. Die Standardabweichung der Aluminiumbestimmung beträgt hiernach $\pm 16\%$ relativ vom Bestimmungswert. Es ist in diesem Zusammenhang ausdrücklich zu betonen, daß die angegebene Streuung der Eineichung die Fehler durch Probenahme und Chemieanalyse mitumfaßt. Mit abnehmendem Aluminiumgehalt nimmt die absolute Genauigkeit der EMK-Messung zu. Dieser Sachverhalt prädestiniert EMK-Sonden zur Messung kleiner Aluminiumgehalte. Aus *Bild 9* geht die hohe Meßgenauigkeit unterhalb $0,020\%$ Al deutlich hervor²⁰⁾. Dieses Ergebnis wird genutzt bei der Erzeugung von Vergütungs- und Einsatzstählen mit einer Aluminiumzielanalyse von $0,005$ bis $0,008\%$ Al.

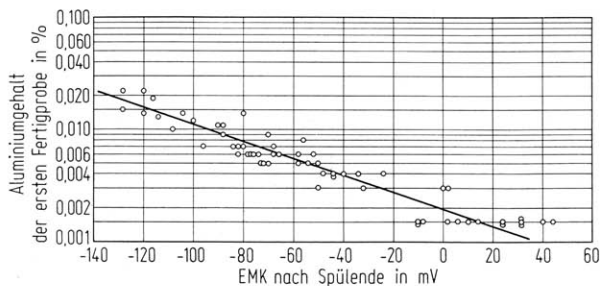


Bild 9. Elektrochemische Messung niedriger Aluminiumgehalte [nach G. Zielinski u. a.²⁰⁾]

Figure 9. Electrochemical determination of low aluminium content

Messung und Steuerung des Sauerstoffpartialdruckes in Gasphasen

Die kennzeichnenden Bauformen von Gasmeßsonden, als Exo- und Endo-Sonden bezeichnet, wurden bereits

vorgestellt¹⁾. Aus dem breiten Anwendungsfeld von Gasmeßsonden^{31) bis 37)} können hier nur wenige Beispiele erörtert werden. In *Bild 10* ist der Sauerstoffpartialdruck in CO/O_2 - und H_2/O_2 -Gasgemischen für den

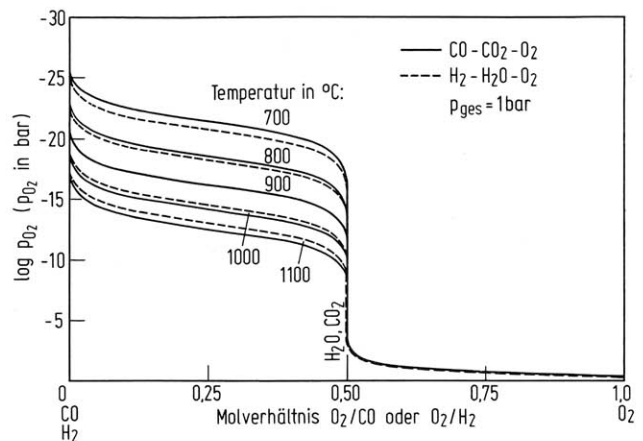


Bild 10. Sauerstoffpartialdruck in $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2$ - und $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ -Gasgemischen [nach K. Petanides u. a.³⁸⁾]

Figure 10. Oxygen partial pressure in $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2$ and in $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$ gas mixtures

Temperaturbereich von 700 bis 1100°C angegeben³⁸⁾. Der Verlauf einer einzelnen Kurve entspricht einem umgekehrten „S“ mit einem Steilabfall bei der stöchiometrischen Zusammensetzung CO_2 und H_2O ; dieses Ergebnis entspricht einer typischen Titrationskurve. Bei Sauerstoffüberschuß ist p_{O_2} unabhängig von der Temperatur, bei Sauerstoffunterschluß ist dagegen die Temperatur eine wesentliche Einflußgröße. Im überstöchiometrischen Zusammensetzungsbereich steht die EMK-Meßmethode in Konkurrenz zu anderen Gasanalysenverfahren; im unterstöchiometrischen Bereich liefert dagegen allein die elektrochemische Sonde einen unmittelbaren Meßwert für den Sauerstoffpartialdruck in beliebig zusammengesetzten Gasgemischen. Hervorzuheben ist weiter der für das elektrochemische Verfahren kennzeichnende, große Meßbereich von nahezu 30 Zehnerpotenzen.

Als typisches Anwendungsbeispiel für elektrochemische Gasmeßsonden ist die Optimierung der Entkohlungsphase einer Losbünd-Haubengluhe zu nennen³⁵⁾. Für diese Untersuchungen wurde eine besondere Ausführungsform der Exo-Sonde mit einem Bezugsgemisch aus $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ eingesetzt. Die übliche Betriebsweise führte zu den Ergebnissen von *Bild 11a*. Die periodische Zuführung von Wasserdampf bewirkt weite Ausschläge in der Sonden-EMK entsprechend den Schwankungen des Sauerstoffpartialdruckes im Haubengas. Diese wesentliche Einzelheit konnte bei der üblichen Betriebsüberwachung mit Taupunktmessungen nicht entdeckt werden. Weiterhin zeigt sich ein noch vergleichsweise großer Abstand vom $\text{Fe}/\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ -Gleichgewicht. Bei dieser Betriebsweise fällt der Kohlenstoffgehalt im Blechrand erst nach 20stündiger Oxidationsperiode auf ausreichend kleine Werte. Die aufgrund der EMK-Meßergebnisse verbesserte Betriebsweise zeigt *Bild 11b*: Durch Erhöhung der durchgesetzten Gasmenge, durch Vergrößerung der Wasserdampfzufuhr und durch Anpassung des Wasserstoffgehaltes wurden die Schwankungen im Sauerstoffpartialdruck des Glühgases herabgesetzt, die Oxidationsgrenze zum Wüstit näher angesteuert und damit die Entkohlungs-

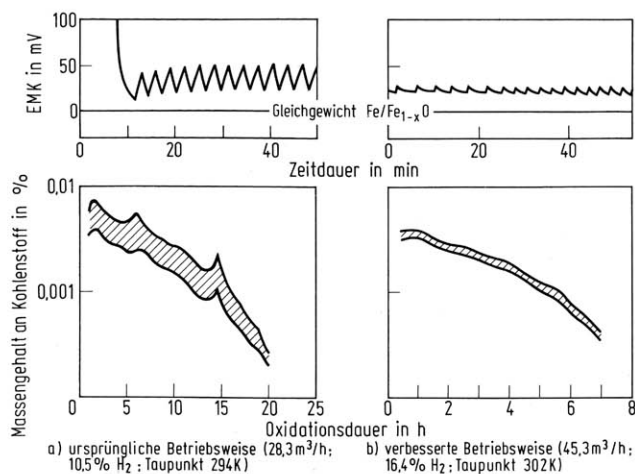


Bild 11. Sauerstoffpotential in der Gasphase und Kohlenstoffgehalt in der Blechoberfläche in Abhängigkeit von der Oxidationsdauer [nach Y.-W. Kim und H. P. Leckie³⁵]

Figure 11. Oxygen potential in the gas phase and carbon content in the surface of the steel sheet as function of the oxidation period

dauer auf nahezu ein Drittel des früheren Wertes gesenkt.

Elektrochemische Gasmeßsonden gehören bereits heute zur üblichen Meßausrüstung von Vakuumfrischanlagen. Dabei wird die Langzeitmeßsonde in die Abgasleitung der Anlage eingebaut^{36, 39}. Umfangreiche Untersuchungen haben gezeigt, daß das Abgas in gleichgewichtsähnlicher Beziehung zur Schmelzenzusammensetzung steht. Deshalb kann der Frischverlauf von kohlenstoffhaltigen Eisenschmelzen mit hohen Gehalten an Chrom und Nickel nach der EMK einer elektrochemischen Gaszelle überwacht und gesteuert werden, wie

Stahlsorte X 2 CrNi 18 9					
Zusammensetzung	% C	% Si	% Cr	% Ni	T (°C)
vor der Vakuumbehandlung	0,86	0,12	19,20	9,46	1550
am kritischen Punkt	0,04	0,10	18,40	9,42	
nach der Vakuumbehandlung	0,01	0,10	18,70	9,60	1710
nach der Desoxidation	0,01	0,30	18,95	9,58	1720

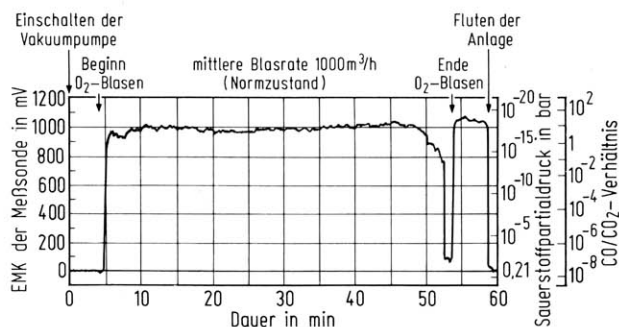


Bild 12. EMK-Signal der Meßsonde während des Vakuumfrischens [nach G. Pateisky u. a.³⁹]

Figure 12. EMF signal of the probe during vacuum refining

aus Bild 12 hervorgeht³⁹). Mit Beginn des Sauerstoffblasens steigt die EMK steil an, weil das Abgas bei hohen Kohlenstoffgehalten der Schmelze überwiegend aus Kohlenmonoxid besteht. Bei Erreichen des „kritischen“ Kohlenstoffgehaltes, der vom Druck im Frischgefäß, vom Chromgehalt der Schmelze und von der Temperatur abhängt und zum Beispiel 0,04% betragen kann, setzt die Verschlackung von Chrom ein, wobei die Sauerstoffausnutzung zurückgeht und die Sonden-EMK steil absinkt. Zu diesem Zeitpunkt wird das

Sauerstoffblasen beendet. Unter vermindertem Druck setzt dann ein Nachkochen der Schmelze mit gelöstem Sauerstoff ein, was sich durch ein nochmaliges Ansteigen der EMK bemerkbar macht. Die Messungen verlaufen störungsfrei, wenn die Schmelze fortlaufend durch einen Argonspülstrom umgewälzt wird. Bei unzureichender oder ausgefallener Argonspülung verläuft die Entkohlung unregelmäßig, zum Teil unter Siedeverzügen. Derartige Störungen verursachen Einbrüche im EMK-Kurvenverlauf. Mit Hilfe der EMK-Gasmeßtechnik ist es gelungen, die Chromverschlackung bei dem Vakuumfrischverfahren unter Kontrolle zu halten.

Weniger erfolgreich waren dagegen die bisherigen Bemühungen, eine dynamische Konverterstreuung aufgrund elektrochemischer Sauerstoffpartialdruckmessungen im Abgas zu entwickeln. Probleme mit der Verstaubung der Meßsonde und das Problem, die Totzeit der Ansaugleitung noch wesentlich unter 8 s zu senken, führten trotz bemerkenswerter Teilergebnisse zum vorläufigen Abbruch der Versuche⁴⁰.

Schlußfolgerungen

Wie die Beispiele im einzelnen belegen, erbringt die neue Meßtechnik bei jenen Prozessen naturgemäß den größten Nutzen, bei denen ausreichende Eingriffsmöglichkeiten zur gezielten Steuerung der Sauerstoffbewegung vorhanden sind. So sind Pfannenmetallurgie und EMK-Meßtechnik eine für die Erzeugnisqualität vorteilhafte Symbiose eingegangen. Außerdem sollte man die Bedeutung der EMK-Messung nicht gering einschätzen bei der Auffindung metallurgischer Kunstfehler, die anschließend durch eine Korrektur in der Prozeßführung geräuschoslos behoben werden. Schließlich hat die neue Meßtechnik ein deutlich geschärftes Verständnis für metallurgische Zusammenhänge bewirkt.

Wenn die Verbreitung der elektrochemischen Meßtechnik nicht in dem Umfang stattgefunden hat, wie ursprünglich angenommen, so ist dies auf mehrere Gründe zurückzuführen: Die Loslösung von chemisch-analytischen Ersatzgrößen für die Sauerstoffaktivität ist ein noch nicht abgeschlossener Lernprozeß. Weiter stellt die elektrochemische Meßmethode eine fortgeschrittene Meßtechnik dar, deren sinnvoller Einsatz ein qualifiziertes Personal erfordert. Und schließlich ist zu berücksichtigen, daß an der Entwicklung verbesserter Meßsonden noch gearbeitet wird.

Zusammenfassung

Sauerstoffmeßsonden werden in steigendem Umfang in den Stahlwerken für Kontroll- und Steuerungsmaßnahmen eingesetzt. Messungen in LD-Konverterschmelzen haben ergeben, daß bei Blasende eine sehr enge und reproduzierbare Kopplung zwischen Kohlenstoffgehalt und Sauerstoffaktivität besteht. Aufgrund von EMK-Messungen kann also sowohl der Ablauf der zweiten Blasperiode als auch die Abstichzugabe an Desoxidationsmitteln festgelegt werden. Bei unberuhigten Stahlsorten bestimmt die CO-Übersättigung der Pfannenschmelze neben anderen Einflußgrößen die Dicke und den Einschlußgehalt der blasenfreien Randschicht. Bei der Erzeugung dieser Stahlsorten befindet sich die Nutzung der EMK-Messung noch in den Anfängen. Das Trimmen halbberuhigter Sorten in der Kokille war dagegen einer der ersten betrieblichen Anwendungsbereiche der neuen Meßtechnik. Aluminiumhalbberuhigte Stähle können wirtschaftlich nur mit Hilfe der EMK-

Messung hergestellt werden. Bei der pfannenmetallurgischen Nachbehandlung von Automatenstählen wird die EMK-Messung genutzt zur Optimierung von Sulfidausbildung und Oberflächengüte. In einigen Stahlwerken wird der Aluminiumgehalt vollberuhigter Stahlschmelzen aufgrund elektrochemischer Sauerstoffmessungen eingestellt. Die absolute Meßempfindlichkeit der Sonde ist bei kleinen Aluminiumgehalten besonders groß; in diesem Bereich sind die Ergebnisse der EMK-Messung genauer als die Chemieanalyse einschließlich Probenahme.

Gasmeßsonden haben sich bewährt bei der Optimierung von Verbrennungsvorgängen und bei der zweckmäßigen Einstellung des Sauerstoffpotentials in Glühatmosphären. Mit Hilfe elektrochemischer Gasmeßsonden ist es gelungen, die Chromverschlackung bei den Vakuumfrischverfahren unter Kontrolle zu halten.

Die Anwendungsbeispiele belegen, daß EMK-Meßtechnik und Prozeßtechnik eine für die Erzeugnisqualität vorteilhafte Symbiose eingegangen sind.

Summary

Electrochemical oxygen probes are increasingly used in steelworks for purposes of process control. Measurements of LD converter heats have shown that a very distinct and reproducible relation exists between carbon content and oxygen activity. Therefore, the progress of the second blowing period can also be adjusted according to EMF measurements as well as the charging of deoxidizers during tapping. Besides other factors, the CO supersaturation of rimming steel influences the thickness and inclusion content of the sound skin layer. However, the control of the rimming action by EMF measurements is still in an early phase. On the other hand, the adjustment of oxygen activity in semi-killed heats was one of the first examples in the application of the new measuring technique. Aluminum semi-killed steel can only be produced economically, if EMF probes are used. Also, the treatment of free cutting steel grades in the ladle can be controlled by EMF measurements in advantage of favourable sulphide form and surface-finish of the product. At some steel works, the aluminum content of fully killed heats is adjusted to the correct level with the aid of EMF probes. The absolute sensitivity of the probe increases conversely with the aluminum content; therefore, the EMF measurement is more accurate than the chemical analysis, including sampling, in this range of composition.

Probes suited for measurements in gas phases have been applied successfully for optimization of combustion phenomena and correct adjustment of the oxygen potential in annealing plants. The chromium loss during vacuum refining was also minimized with the aid of EMF probes.

The examples given show clearly that there is a mutual stimulus between EMF measuring technique and process development to the advantage of product quality.

Schrifttum

- ¹⁾ Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 99 (1979) S. 398/404.
- ²⁾ Schoop, J., W. Resch u. G. Mahn: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 309/16.
- ³⁾ Risse, W., u. W. Pluschkell: Vortrag im EMK-Arbeitskreis des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 30. April 1976 in Düsseldorf.
- ⁴⁾ Boom, R., u. N. Halberg: Stahl u. Eisen 98 (1978) S. 1133/38.
- ⁵⁾ Bauer, G., E. Hees, J. Koenitzer u. H. Litterscheidt: Stahl u. Eisen 98 (1978) S. 1138/45.
- ⁶⁾ Pesch, R., J. Fels, J. Defays, O. P. I. Curé u. H. Surinx: Determination of steel and slag composition by EMF measurement at the end of LD blow: Vorgetragen anlässlich der gemeinsamen Sitzung von Centre de Recherches Métallurgiques/Verein Deutscher Eisenhüttenleute über EMK-Messungen am 7. März 1978 in Lüttich.
- ⁷⁾ Nilles, P.: Steel & Coal 184 (1962) S. 763/68.
- ⁸⁾ Catoul, Ph., u. J. Hancart: Metallurg. Rep. CRM Nr. 41, 1974, S. 11/18.
- ⁹⁾ Nilles, P., J. Defays, O. Curé u. H. Surinx: Stahl u. Eisen 97 (1977) S. 892/94.
- ¹⁰⁾ Schäfer, K.: Stahl u. Eisen 99 (1979) S. 412/20.
- ¹¹⁾ Pluschkell, W.: EMF measurements in rimming steel melts. Vorgetragen anlässlich der gemeinsamen Sitzung von Centre de Recherches Métallurgiques/Verein Deutscher Eisenhüttenleute über EMK-Messungen am 7. März 1978 in Lüttich.
- ¹²⁾ Stein, W., Th. Kootz u. K. Wick: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 1061/71.
- ¹³⁾ Selivanov, V. N., u. V. F. Korotkikh: Steel in the USSR 3 (1973) S. 487/89.
- ¹⁴⁾ Täffner, K., u. G. Trömel: Arch. Eisenhüttenwes. 43 (1972) S. 379/87.
- ¹⁵⁾ Müller, Ch. A., A. Stetter u. E. Zimmermann: Arch. Eisenhüttenwes. 37 (1966) S. 27/41.
- ¹⁶⁾ Yeo, R. B. G.: J. Metals 19 (1967) Nr. 6, S. 29/32; Nr. 7, S. 23/27.
- ¹⁷⁾ Dahl, W., H. Hengstenberg u. C. Düren: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 782/95.
- ¹⁸⁾ Dahl, W., H. Hengstenberg u. C. Düren: Stahl u. Eisen 86 (1966) S. 796/817.
- ¹⁹⁾ Knorr, W.: Stahl u. Eisen 97 (1977) S. 417/24.
- ²⁰⁾ Schoop, J., H.-G. Fleige, G. Zielinski, B. Olthoff, U. Kersting u. F. Schruff: Stahl u. Eisen 98 (1978) S. 1088/92.
- ²¹⁾ Kreyger, P. J., R. Boom u. P. G. Botting: Application of the oxygen EMF measurement for the production of semi-killed steels. Vorgetragen anlässlich der gemeinsamen Sitzung von Centre de Recherches Métallurgiques/Verein Deutscher Eisenhüttenleute über EMK-Messungen am 7. März 1978 in Lüttich.
- ²²⁾ Finn, C. W. P., u. G. M. Lojczyk: Iron & Steel 47 (1974) Nr. 1, S. 43/45.
- ²³⁾ Bernsmann, G.: Messungen an halbberuhigtem OBM-Stahl. Erörterungsbeitrag in der Sitzung des Arbeitskreises EMK-Messungen des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute am 29. April 1975 in Düsseldorf.
- ²⁴⁾ Turkdogan, E. T.: Trans. metallurg. Soc. AIME 233 (1965) S. 2100/12.
- ²⁵⁾ Hagen, K., P. Hammerschmid, O. Curé u. Th. Bollen: Stahl u. Eisen 95 (1975) S. 398/402.
- ²⁶⁾ Vorwerk, H., H. Gerdorf u. H.-U. Lindenberg: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 611/17.
- ²⁷⁾ Redenz, B., M. Hater u. W. Pluschkell: Rev. Métallurg. 74 (1977) S. 281/87.
- ²⁸⁾ Lindenberg, H.-U.: In: 3. Germany-Japan seminar, Düsseldorf, April 27–28, 1978. Preprints. [Hrsg.:] Verein Deutscher Eisenhüttenleute. Düsseldorf 1978. S. 197/202.
- ²⁹⁾ Gokcen, N. A., u. J. Chipman: J. Metals, Trans., 5 (1953) S. 173/78.
- ³⁰⁾ Pluschkell, W.: EMK-Messungen in Stahlschmelzen bei kleinen Sauerstoffgehalten. 7. International Steelmaking Days. 23. bis 25. Oktober 1978, Versailles. Vol. 2. Sess. 4. S. 238/242.
- ³¹⁾ Etsell, T. H., u. S. N. Flengas: Metallurg. Trans. 3 (1972) S. 27/36.
- ³²⁾ Armson, F. J., J. H. Barnett u. D. W. L. Davies: In: Metal-slag-gas reactions and processes. [Hrsg.:] Electrochemical Society. Princeton/N. J. 1975. S. 905/18.
- ³³⁾ Hoffmann, J. W.: BHP techn. bull. 18 (1974) Nr. 2, S. 31/35.
- ³⁴⁾ Blumenthal, R. N., u. A. T. Melville: Ind. Heat. 43 (1976) Nr. 5, S. 26/34.
- ³⁵⁾ Kim, Y.-W., u. H. P. Leckie: Metallurg. Trans. 6B (1975) S. 303/10.
- ³⁶⁾ Otto, J., G. Pateisky u. H.-J. Fleischer: Stahl u. Eisen 96 (1976) S. 939/45.
- ³⁷⁾ Meierling, P.: Steuerung der metallurgischen Prozesse beim Erschmelzen von Chromstählen durch Messung des Sauerstoffverlaufs über kurz- und langzeitige EMK-Messungen in der Stahlschmelze und der Gasphase beim Vakuumfrischen. Aachen 1976. (Dr.-Ing.-Diss. Techn. Hochschule Aachen.)
- ³⁸⁾ Petanides, K., B. Marincek u. G. Heimke: Chem. Anlagen u. Verfahren 1973, S. 167/69 u. 198/99.
- ³⁹⁾ Pateisky, G., J. Otto u. H.-J. Fleischer: In: Automatisierung in der Eisen- und Stahlindustrie. Internationaler Eisenhüttentechnischer Kongress 1976; Brüssel 17.–18. Mai. Bd. 1b. Hrsg.: Centre de Recherches Métallurgiques, Liège. Brüssel 1976. Ber. 4.4.1. 145.
- ⁴⁰⁾ Eitel, W.: Bericht im EMK-Arbeitskreis des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, 9. März 1977 in Düsseldorf.